

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/039920 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C10G 11/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011948

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Oktober 2003 (28.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 51 135.7 31. Oktober 2002 (31.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIAGARAJAN,

Natarajan [DE/DE]; Bömckestrass 25, 44141 Dortmund (DE). HEINRITZ-ADRIAN, Max [DE/DE]; Schaumburgstrasse 36, 48145 Münster (DE). WENZEL, Sascha [DE/DE]; Steubenstrasse 7, 44803 Bochum (DE). MENZEL, Johannes [DE/DE]; Krummer Weg 8, 45731 Waltrop (DE).

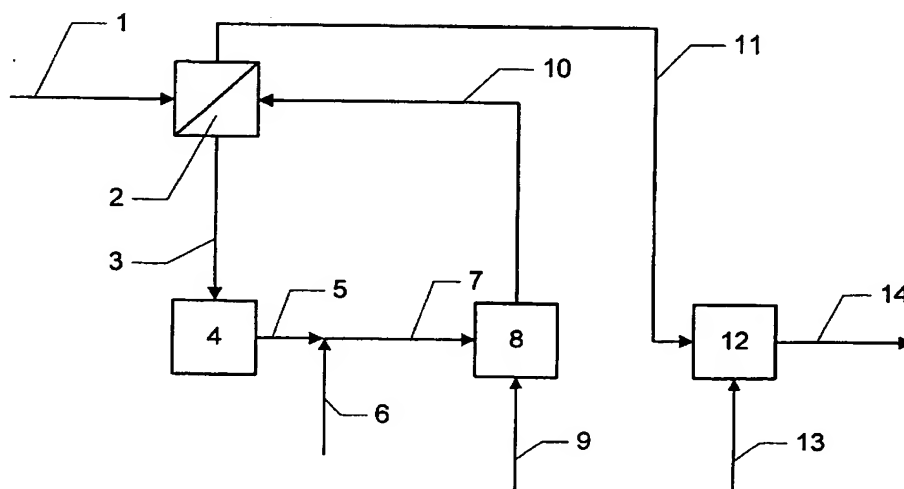
(74) Gemeinsamer Vertreter: UHDE GMBH; LP-Patents, Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY DEHYDRATING HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN DEHYDRIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing unsaturated hydrocarbons. According to said method, in a first step, a hydrocarbon, especially a mixture which contains alkanes, essentially no water, and can contain water vapour, is continuously guided through a first catalyst bed provided with standard dehydration conditions. Liquid water, water vapour and a gas containing oxygen are then added to the reaction mixture obtained in the first step and, in a second step, the reaction mixture obtained is then continuously guided through another catalyst bed for oxidising hydrogen and for further dehydrating hydrocarbons. The first catalyst bed can be heated and the heating in the first step is then preferably regulated in such a way that an essentially isothermic operating mode is created.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/039920 A2



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

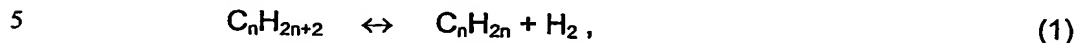
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, bei dem in einer ersten Stufe ein Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist, nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch sowohl flüssiges Wasser als auch Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden, und nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett zur Oxidation von Wasserstoff und der weiteren Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen geleitet wird. Das erste Katalysatorbett kann beheizt sein und die Beheizung der ersten Stufe wird dann bevorzugt so eingestellt, dass sich eine im wesentlichen isotherme Betriebsweise ergibt.

## Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

[0001] Bei der katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen nach der folgenden Formel:



die üblicherweise in der Gasphase bei einer Temperatur zwischen 540 °C und 820 °C durchgeführt wird, handelt es sich um eine stark endotherme Gleichgewichtsreaktion, deren Umsätze thermodynamisch begrenzt sind und von den jeweiligen Partialdrücken und der Temperatur abhängen. Die Dehydrierungsreaktion wird durch geringe Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe und durch hohe Temperaturen begünstigt. In Nebenreaktionen bilden sich Crackprodukte, welche sich als Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator ablagern und zur Deaktivierung des Katalysators führen, so dass der Katalysator in technischen Betrieb zyklisch regeneriert werden muss.

15 [0002] Wird die Dehydrierung in einem adiabatisch betriebenen Katalysatorbett durchgeführt, nimmt durch die endotherme Reaktion die Temperatur über die Länge des Katalysatorbettes ab. Der Umsatz im Katalysatorbett ist somit beschränkt, so dass für die gewünschten hohen Umsätze mehrere Katalysatorbetten notwendig sind und hinter jedem Katalysatorbett eine erneute Aufheizung stattfinden muss.

20 [0003] Die katalytische Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen kann aber auch in einem beheizten, bzw. isothermen Katalysatorbett durchgeführt werden. So wird z.B. in der US 5,235,121 ein Verfahren beschrieben, in dem ein Einsatzgemisch, welches aus leichten Paraffinen und Wasserdampf besteht, in einen Rohrreaktor gegeben wird, welcher von außen beheizt wird, d.h. das Katalysatorbett ist ein beheiztes Festbett. Der verwendete Katalysator ist derart beschaffen, dass sich in Gegenwart des Wasserdampfes kein Dampfreformierungsprozess, d.h. eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf unter Bildung von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, einstellen kann. Der Katalysator wird zyklisch regeneriert. Ein ähnliches Verfahren wird auch in der DE 198 58 747 A1 beschrieben.

30 [0004] Durch die Beheizung des Katalysatorbettes bzw. die isotherme Fahrweise können in einer Katalysatorschüttung sehr hohe Umsätze erreicht werden. Nachteilig ist jedoch, dass solche sehr hohen Umsätze bedingt durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts nur bei hohen Temperaturen erreicht werden können, wodurch die Selektivität der Olefinbildung verringert wird.

[0005] Vorteilhaft an der beschriebenen Fahrweise in Gegenwart von Wasserdampf ist, dass durch den Wasserdampf der Partialdruck der Kohlenwasserstoffe reduziert und somit der Umsatz erhöht wird. Weiterhin wird durch den Dampfeinsatz ein Teil der Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator zu CO<sub>2</sub> umgesetzt und die Zykluszeiten, d.h. Betriebszeiten der Dehydrierung zwischen den Regenerierungen, können verlängert werden. Allerdings ist die Zugabe zu großer Mengen an Dampf nachteilig, da es zu einer großen Volumenzunahme des Gasstromes kommt, was zu zusätzlichen Investitionskosten führt und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens belastet. Weiterhin nimmt dann auch die Gefahr der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen zu, was Produktverlust bzw. Ausbeuteverringerung zur Folge hat. Die Menge an Dampf, die zugegeben werden kann, ohne dass die beschriebenen Probleme auftauchen, ist von dem absoluten Druck, bei dem die Reaktion gefahren wird, sowie vom verwendeten Dehydrierungskatalysator abhängig.

15 [0006] Eine weitere Möglichkeit, die thermodynamische Limitierung des Gleichgewichtsumsatzes zu überwinden, besteht darin, dass durch die Zufuhr von Sauerstoff ein Teil des in der Dehydrierung entstehenden Wasserstoffs gemäß



selektiv verbrannt wird - als Bezeichnung hierfür wird auch das Kürzel „SHC“ für „Selective Hydrogen Combustion“ verwendet - und damit das Gleichgewicht der Dehydrierung in Richtung höherer Umsätze verschoben wird. Beispielsweise beschreibt die EP 0 799 169 B1 einen Reaktor für ein solches Dehydrier-Verfahren mit SHC, bei dem ein Paraffin-Sauerstoff-Gemisch über einen ersten Katalysator geleitet wird, der sowohl dehydriert als auch entstandenen Wasserstoff selektiv oxidiert, einer weiteren Zugabe von Sauerstoff in einen Zwischenraum des Reaktors und einem anschließenden zweiten Katalysator, welcher ebenfalls sowohl dehydriert als auch entstandenen Wasserstoff selektiv oxidiert. Der Prozess der EP 0 799 169 B1 wird autotherm geführt, die stark exotherme Reaktion (2) des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff liefert die Energie zur Durchführung der endothermen Dehydrierungs-Reaktion (1).

30

[0007] Weiterhin beschreibt z.B. die WO 96/33150 ein Verfahren, bei dem das Paraffingemisch zunächst in einer ersten Stufe dehydriert wird, daraufhin wird Sauerstoff hinzugegeben, wobei in mindestens einer zweiten Stufe dieser Sauerstoff mit dem bei der Dehydrierung freigesetzten Wasserstoff zu Wasserdampf reagiert. Wenigstens ein Teilstrom des erhaltenen Produkts wird einer Nach-Dehydrierung unterworfen, um nicht umgesetzte Paraffine noch zu dehydrieren, auch eine Rückführung eines Teilstroms in die erste Stufe wird vorgeschlagen.

35

[0008] Nachteilig ist bei diesen beiden Verfahren, dass durch die Zugabe des Sauerstoffs und die exotherme Wasserstoff-Oxidation das Reaktionsgas auf sehr hohe Temperaturen aufgeheizt wird, wodurch die Selektivität der nachfolgenden katalytischen Dehydrierung verringert wird. Dies ist insbesondere für isotherm geführte Dehydrierungen in der ersten Stufe der Fall, da bei adiabaten Dehydrierungen in der ersten Stufe durch den Temperaturabfall im Katalysatorbett eine geringere Eingangstemperatur zur SHC-Stufe vorliegt als bei der isothermen Dehydrierung.

10 [0009] Das Problem der Überhitzung durch die Wasserstoff-Oxidation kann dadurch gelöst werden, dass durch eine Zwischenkühlung vor der selektiven Wasserstoff-Oxidation die Eingangstemperatur zum zweiten Katalysatorbett abgesenkt wird. In der US 4,599,471 wird z.B. eine solche Zwischenkühlung vorgeschlagen, die entweder indirekt oder direkt ausgeführt werden kann. Die direkte Kühlung kann durch Inertgase  
15 wie Stickstoff, Helium etc. oder durch Dampf durchgeführt werden.

[0010] Die Temperatureinstellung durch indirekte Kühlung ist jedoch nachteilig, weil sie feste Wärmetauscher-Installationen erfordert, was keine gezielte Temperaturführung bei der Regeneration des Katalysatorbettes ermöglicht, oder aber eine Installation für eine zeitweilige Auskopplung des Wärmetauschers erforderlich macht, etwa  
20 einen durch zusätzliche Armaturen wie Ventile abgesperrbaren Bypass. Letzteres wäre angesichts der großen Rohrquerschnitte und der hohen Betriebstemperaturen von ca. 500 – 650 °C, die die Dehydrierung mit sich bringt, mit extrem hohem Aufwand verbunden.

25 [0011] Die direkte Kühlung durch Inertgase ist nachteilig, da diese in der späteren Produktaufbereitung durch aufwendige Prozessstufen vom Produkt abgetrennt werden müssen. Die direkte Kühlung mit Dampf ist nachteilig, da Dampf in der Reaktion, wie oben beschrieben, nicht inert ist und sich durch die Kühlung ein bestimmtes Dampf-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnis in Abhängigkeit der Kühlung einstellt. Dadurch erhöht  
30 sich bei starker Kühlung die Dampfmenge erheblich, was sich nachteilig auf den Prozess auswirkt, indem das erforderliche Bauvolumen und die Wahrscheinlichkeit der unerwünschten Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen zunehmen.

35 [0012] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Verfahrensführung zur Dehydrierung mit anschließender Wasserstoff-Oxidation und weiterer Dehydrierung zur Verfügung zu stellen, welche vor der Wasserstoff-Oxidation eine direkte Kühlung des

Zwischenstroms ermöglicht, wobei zum Einen eine einfache Abtrennung des Kühlmediums bei der Produktaufbereitung möglich ist und zum Anderen das Kühlmedium keinen nachteiligen Einfluss auf die nachfolgende Dehydrierung nimmt.

- 5    **[0013]**    Die Erfindung löst die Aufgabe gemäß dem Hauptanspruch, indem
- in einer ersten Stufe ein Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist,
  - 10    • nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch, bestehend aus Alkanen, Alkenen, Wasserdampf, Wasserstoff und Nebenprodukten, sowohl flüssiges Wasser als auch Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden, und
  - nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer
  - 15    zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett zur Oxidation von Wasserstoff und der weiteren Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen geleitet wird.

**[0014]**    In Ausgestaltung der Erfindung wird das erste Katalysatorbett beheizt und bevorzugt in einer annähernd isothermen Fahrweise betrieben, wobei dessen apparativer Aufbau dem der US 5,235,121 angelehnt sein kann.

20

**[0015]**    Die Zugabe von sowohl flüssigem Wasser als auch Wasserdampf vor der selektiven Wasserstoff-Oxidation erlaubt es, gleichzeitig und unabhängig die optimale Temperatur und ein gezieltes Verhältnis von  $H_2O$  zu Kohlenwasserstoffen in der Gasphase einstellen zu können, wobei die Verdampfungswärme des eingebrachten flüssigen Wassers, welches vollständig verdampft, für die Temperatureinstellung eine wesentliche Rolle spielt. Wasserdampf kann durch Kondensation in späteren Prozessstufen leicht abgetrennt werden. Durch die gezielte Einstellung des Verhältnisses von  $H_2O$  zu Kohlenwasserstoffen in der Gasphase wird eine prozessbenachteiligende

25

30    Dampfmenge vermieden, insbesondere eine Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe oder ein zu großer Gasvolumenstrom durch zuviel Dampf, oder aufgrund zu wenig Dampf zu hohe Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator oder zu hohe Kohlenwasserstoff-Partialdrücke im reagierenden Gas.

35    **[0016]**    In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt und das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in min-

destens einer dritten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet, wobei das Katalysatorbett der dritten Stufe ein ähnliches oder das gleiche Katalysatormaterial wie die vorangegangenen Stufen haben kann. Dies ermöglicht eine gestufte Zugabe des Sauerstoffs in die einzelnen Stufen, um die produktschädliche Sauerstoffkonzentration gering zu halten

[0017] Als Katalysatoren wird in Ausgestaltung der Erfindung für das Katalysatorbett der ersten Stufe ein beliebiger, üblicher Dehydrierungskatalysatoren verwendet. Für das zweite und ggf. weitere Katalysatorbetten sind solche Dehydrierungskatalysatoren zu verwenden, welche sich nicht nur durch Aktivität zur Dehydrierung auszeichnen, sondern auch Aktivität zur SHC haben.

[0018] Dies sind z.B. Edelmetall-haltige Katalysatoren auf entsprechenden Trägermaterialien, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zeolithe, Hydrotalcit,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oder deren Gemische. Diese können mit weiteren Komponenten wie z.B. Elementen der Gruppe IV A des Periodensystems, oder auch der Gruppe I A dotiert sein. Aber auch Übergangsmetalloxid-basierte Dehydrierungskatalysatoren wie z.B. Katalysatoren auf Basis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5$  sind im Sinne der Erfindung einsetzbar.

[0019] In einer Ausgestaltung der Erfindung wird für jede beliebige der Stufen, insbesondere für die zweite und ggf. weitere Stufen, ein Katalysator eingesetzt, welcher Pt und Sn enthält, welches sich auf einem Träger befindet, welcher im Wesentlichen Aluminat, insbesondere Zn-Aluminat enthält.

[0020] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird als Katalysator im Katalysatorbett der zweiten und ggf. weiterer Stufen ein gesonderter Katalysator zur Wasserstoff-Oxidation, der eine bessere Selektivität als die der Dehydrierungskatalysatoren bei der Wasserstoff-Oxidation aufweist, zusammen mit dem Dehydrierungskatalysator eingesetzt.

[0021] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird das Reaktionsgemisch nach der zweiten Stufe gekühlt, bevor es zu einem weiteren Katalysatorbett in einer dritten Stufe geleitet wird. Beim Einsatz weiterer Stufen kann eine solche Zwischenkühlung auch zwischen je zwei Stufen erfolgen. Die Kühlung kann auch indirekt stattfinden und die entnommene Wärme kann zur Aufheizung des Einsatzgemisches vor der ersten Stufe genutzt werden. Dementsprechend sind auch Wasser und Wasser-

dampf zuzudosieren, je nach Bedarf. Eine Kühlung vor der zweiten und weiteren Stufen hat den Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Nebenreaktionen bei der Zugabe von Sauerstoff verringert wird. Somit wird eine Steigerung der Selektivität erreicht.

5

[0022] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird als Sauerstoff enthaltendes Gas sauerstoffangereicherte Luft, z.B. mit einem Sauerstoffgehalt von 90 bis 95 %, eingesetzt. Hierdurch wird erreicht, dass die verwendeten Apparate kleiner bau-  
bar sind im Vergleich zu einer Zugabe von Luft. Eine Zugabe von Luft hat dagegen den  
10 Vorteil, dass die Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe sinken und der Gleichgewichts-  
umsatz gesteigert werden kann, Luft ist auch preiswerter.

[0023] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Menge des zudo-  
sierten, Sauerstoff enthaltenden Gases in die zweite oder weitere Stufen über die ge-  
15 messenen Austrittstemperaturen der jeweils vorgeschalteten Katalysatorbetten oder  
über die Austrittstemperatur des letzten Katalysatorbetts geregelt.

[0024] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von 2 Beispielen näher erläutert.  
Fig. 1 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren in dreistufiger Ausführung mit Zwischen-  
20 kühlung, Fig. 2 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren in zweistufiger Ausführung.

[0025] Fig. 1: Das Einsatzgemisch 1, bestehend aus Propan und Wasserdampf, wird in dem Gas-Gas-Wärmetauscher 2 auf 550 °C aufgeheizt. Das aufgeheizte Einsatzgemisch 3 wird in die Dehydrierstufe 4 geleitet, wo ein Teil des Propans zu  
25 Propylen reagiert. Durch Beheizung wird am Austritt der Dehydrierstufe 4 eine Tempe-  
ratur von 570 °C eingestellt. Dem Reaktionsgemisch 5 wird ein definiertes Wasser-  
Wasserdampf-Gemisch 6 zugegeben, wodurch sich das Gemisch 7 auf 510 °C abkühlt  
und das Wasserdampf zu Kohlenwasserstoff Verhältnis in der Dehydrierstufe 8 gezielt  
eingestellt wird.

30

[0026] Das Gemisch 7 wird in die Dehydrierstufe 8 geleitet, unmittelbar vor dem Eintritt in dessen Katalysatorbett wird sauerstoffangereicherte Luft 9 zudosiert. Das er-  
haltene Produktgemisch 10 weist eine Temperatur von 590 °C auf und gibt einen Teil  
seiner Wärme im Gas-Gas-Wärmetauscher 2 an das Einsatzgemisch 1 ab. Das Pro-  
35 duktgemisch 11 verlässt den Wärmetauscher 2 mit 510 °C und wird in die Dehydrier-  
stufe 12 geleitet, unmittelbar vor dem Eintritt in dessen Katalysatorbett wird sauerstoff-  
angereicherte Luft 13 zudosiert. Das erhaltene Produktgas 14 wird zur Aufbereitung in



nachfolgende Einheiten weitergeleitet. Als Katalysator wird in allen Dehydrierstufen üblicher Dehydrierungskatalysator verwendet.

[0027] Fig. 2: Das Einsatzgemisch 1, bestehend aus Propan und Wasserdampf, wird in die Dehydrierstufe 4 geleitet, wo ein Teil des Propans zu Propylen reagiert. Dem Reaktionsgemisch 5 wird ein flüssiges Wasser 15 und Wasserdampf 16 zugegeben, wodurch das Wasserdampf-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnis in der Dehydrierstufe 8 gezielt eingestellt wird. Das Gemisch 7 wird in die Dehydrierstufe 8 geleitet, unmittelbar vor dem Eintritt in dessen Katalysatorbett wird sauerstoffangereicherte Luft 9 zudosiert. Das erhaltene Produktgemisch 10 wird zur Aufbereitung in nachfolgende Einheiten weitergeleitet. Als Katalysator wird in beiden Dehydrierstufen üblicher Dehydrierungskatalysator verwendet.

[0028] Zur weiteren Veranschaulichung des Verfahrens in der Ausgestaltung von Fig. 2 dienen 2 Rechenbeispiele, wobei Gasbestandteile aus Nebenreaktionen oder Verunreinigungen, wie z.B. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, als „Übrige“ bezeichnet werden.

[0029] Rechenbeispiel 1

Strom Nr.	1	5	7	9	15	16	17
Temperatur [° C]	550	580	532	180	180	240	580
Druck [bar]	9	6	5,9	8	12	12	5
Sauerstoff O <sub>2</sub> [kg/h]				7344			
Wasserstoff H <sub>2</sub> [kg/h]		2514	2514				3439
Dampf H <sub>2</sub> O [kg/h]	176845	175017	210387			26730	215635
Wasser H <sub>2</sub> O [kg/h]					8640		
Propan C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> [kg/h]	123511	86458	86458				74106
Übrige [kg/h]	2470	4883	4883	714			9687
Propen C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [kg/h]		33954	33954				43387

**[0030]**     Rechenbeispiel 2

Strom Nr.	1	5	7	9	15	16	17
Temperatur [° C]	550	575	486	180	115	180	600
Druck [bar]	6	2	1,9	12	4	4	1,1
Sauerstoff O <sub>2</sub> [kg/h]				10098			
Wasserstoff H <sub>2</sub> [kg/h]		3306	3306				5271
Dampf H <sub>2</sub> O [kg/h]	50527	47628	67839			4010	73089
Wasser H <sub>2</sub> O [kg/h]					16201		
Propan C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> [kg/h]	123511	80282	80282				65461
Übrige [kg/h]	2470	6091	6091	465			13591
Propen C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [kg/h]		39201	39201				49870

**[0031]**     Bezugszeichenliste

5

- 1     Einsatzgemisch
- 2     Gas-Gas-Wärmetauscher
- 3     aufgeheiztes Einsatzgemisch
- 4     Dehydrierstufe
- 5     Reaktionsgemisch
- 6     Wasser-Wasserdampf-Gemisch
- 7     Gemisch
- 8     Dehydrierstufe
- 9     sauerstoffangereicherte Luft
- 10    Produktgemisch
- 11    Produktgemisch
- 12    Dehydrierstufe
- 13    sauerstoffangereicherte Luft
- 14    Produktgas
- 15    Wasser
- 16    Wasserdampf
- 17    Produktgemisch

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen,
  - bei dem in einer ersten Stufe ein Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist,
  - nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch sowohl flüssiges Wasser als auch Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden, und
  - nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett zur Oxidation von Wasserstoff und der weiteren Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die das erste Katalysatorbett beheizt wird und die Beheizung der ersten Stufe bevorzugt so eingestellt wird, dass sich eine im wesentlichen isotherme Betriebsweise ergibt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt wird und das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in mindestens einer dritten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reaktionsgemisch nach der zweiten Stufe durch eine Kühlungseinrichtung gekühlt wird, bevor es zu einem weiteren Katalysatorbett in einer dritten Stufe geleitet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Katalysatoren für das Katalysatorbett der ersten Stufe beliebige, übliche Dehydrierungskatalysatoren verwendet werden und für das zweite und ggf. weitere Katalysatorbetten solche Dehydrierungskatalysatoren verwendet werden, welche sich nicht nur durch Aktivität zur Dehydrierung auszeichnen, sondern auch Aktivität zur SHC haben.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass für jede beliebige der Stufen, insbesondere für die zweite und ggf. weitere Stufen, ein Katalysator eingesetzt wird, welcher Pt und Sn enthält, welches sich auf einem Träger befindet, welcher im Wesentlichen Aluminat, insbesondere Zn-Aluminat enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den der zweiten oder weiteren Stufen ein spezieller Katalysator zur Wasserstoff-Oxidation, der eine bessere Selektivität als übliche Dehydrierungskatalysatoren bezüglich der Wasserstoff-Oxidation aufweist, alleine oder zusammen mit einem üblichen Dehydrierungskatalysator eingesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Sauerstoff enthaltende Gas sauerstoffangereicherte Luft ist.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge des zudosierten, Sauerstoff enthaltenden Gases in die zweite oder weiteren Stufen über die gemessenen Austrittstemperaturen der jeweils vorgeschalteten Katalysatorbetten oder über die Austrittstemperatur des letzten Katalysatorbetts geregelt wird.

Fig. 1

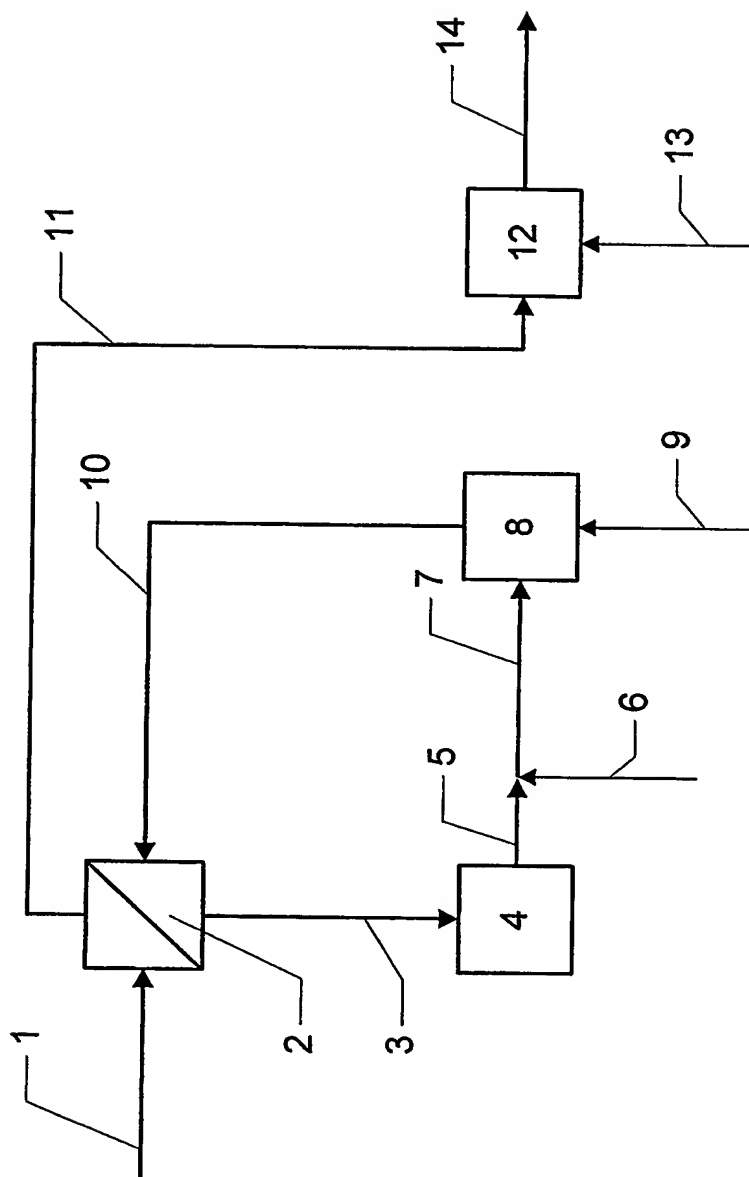
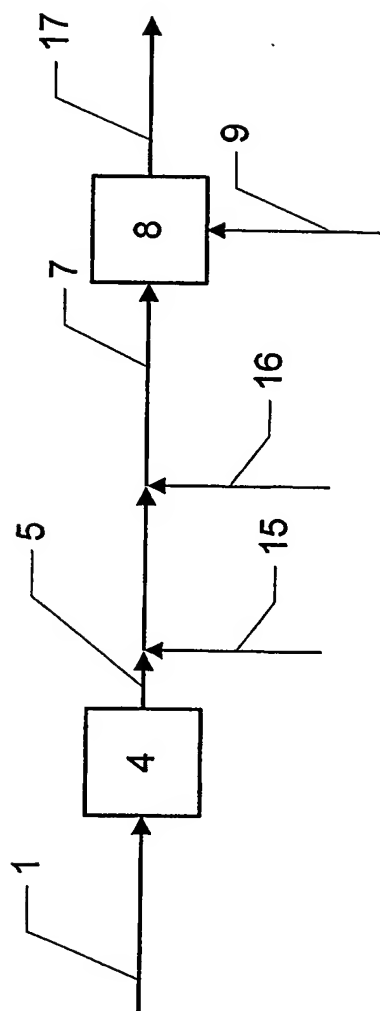


Fig. 2



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/039920 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 5/333, 11/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011948

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Oktober 2003 (28.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 51 135.7 31. Oktober 2002 (31.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIAGARAJAN, Natarajan [DE/DE]; Bömckestrasse 25, 44141 Dortmund (DE). HEINRITZ-ADRIAN, Max [DE/DE]; Schaumburgstrasse 36, 48145 Münster (DE). WENZEL, Sascha [DE/DE]; Steubenstrasse 7, 44803 Bochum (DE). MENZEL, Johannes [DE/DE]; Krummer Weg 8, 45731 Waltrop (DE).

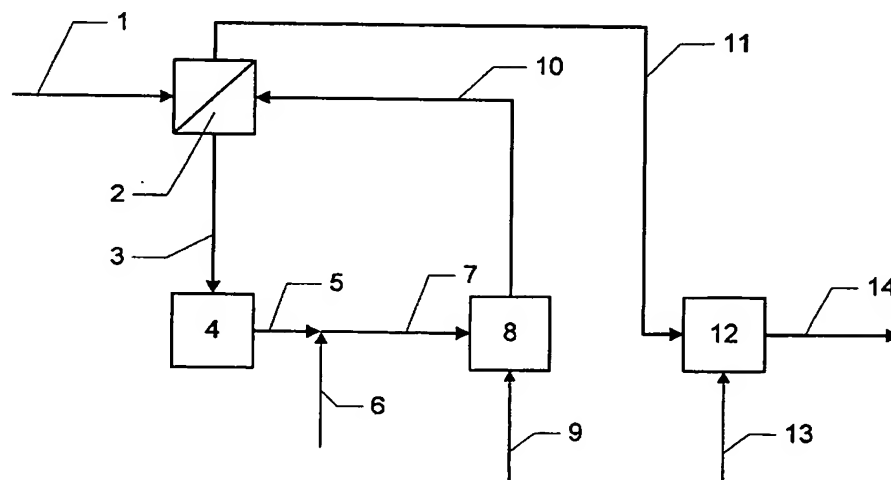
(74) Gemeinsamer Vertreter: UHDE GMBH; LP-Patents, Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY DEHYDRATING HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN DEHYDRIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing unsaturated hydrocarbons. According to said method, in a first step, a hydrocarbon, especially a mixture which contains alkanes, essentially no water, and can contain water vapour, is continuously guided through a first catalyst bed provided with standard dehydration conditions. Liquid water, water vapour and a gas containing oxygen are then added to the reaction mixture obtained in the first step and, in a second step, the reaction mixture obtained is then continuously guided through another catalyst bed for oxidising hydrogen and for further dehydrating hydrocarbons. The first catalyst bed can be heated and the heating in the first step is then preferably regulated in such a way that an essentially isothermic operating mode is created.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen**

**Recherchenberichts:**

24. Juni 2004

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, bei dem in einer ersten Stufe ein Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist, nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch sowohl flüssiges Wasser als auch Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden, und nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett zur Oxidation von Wasserstoff und der weiteren Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen geleitet wird. Das erste Katalysatorbett kann beheizt sein und die Beheizung der ersten Stufe wird dann bevorzugt so eingestellt, dass sich eine im wesentlichen isotherme Betriebsweise ergibt.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C5/333 C07C11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/19424 A (SOERAKER PAAL ;LOEDENG RUNE (NO); NORSKE STATS OLJESELSKAP (NO)) 27 June 1996 (1996-06-27) page 14, line 15 -page 16, line 3; claims 1-11	1-9
A	US 4 886 928 A (IMAI TAMOTSU ET AL) 12 December 1989 (1989-12-12) claims 1-16; examples I-IV	1-9
A	US 4 599 471 A (WARD DENNIS J) 8 July 1986 (1986-07-08) cited in the application column 6, line 28 - line 56; claims 1-18	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2004

Date of mailing of the international search report

06/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11948

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9619424	A	27-06-1996	NO 944982 A	24-06-1996
			AT 190302 T	15-03-2000
			AU 691715 B2	21-05-1998
			AU 4357596 A	10-07-1996
			BR 9510515 A	07-07-1998
			CA 2207038 A1	27-06-1996
			CN 1170397 A ,B	14-01-1998
			DE 69515511 D1	13-04-2000
			EP 0799169 A1	08-10-1997
			KR 258656 B1	15-06-2000
			WO 9619424 A1	27-06-1996
			RU 2140895 C1	10-11-1999
			US 5997826 A	07-12-1999
US 4886928	A	12-12-1989	NONE	
US 4599471	A	08-07-1986	AT 49743 T	15-02-1990
			AU 583659 B2	04-05-1989
			AU 6266286 A	19-03-1987
			BR 8604355 A	12-05-1987
			CA 1248554 A1	10-01-1989
			CN 86106197 A ,B	01-04-1987
			DE 3668444 D1	01-03-1990
			EP 0216088 A1	01-04-1987
			ES 2001425 A6	16-05-1988
			JP 1734827 C	17-02-1993
			JP 4020410 B	02-04-1992
			JP 62067034 A	26-03-1987
			KR 8701314 B1	13-07-1987
			NZ 217216 A	29-11-1988
			PT 83386 A ,B	01-10-1986
			US 4739124 A	19-04-1988
			ZA 8606327 A	29-04-1987

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Anmeldezeichen

PCT/EP 03/11948

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C5/333 C07C11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96/19424 A (SOERAKER PAAL ; LOEDENG RUNE (NO); NORSKE STATS OLJESELSKAP (NO)) 27. Juni 1996 (1996-06-27) Seite 14, Zeile 15 - Seite 16, Zeile 3; Ansprüche 1-11	1-9
A	US 4 886 928 A (IMAI TAMOTSU ET AL) 12. Dezember 1989 (1989-12-12) Ansprüche 1-16; Beispiele I-IV	1-9
A	US 4 599 471 A (WARD DENNIS J) 8. Juli 1986 (1986-07-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 28 - Zeile 56; Ansprüche 1-18	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidermigg, O

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 03/11948

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9619424	A	27-06-1996	NO 944982 A 24-06-1996
		AT 190302 T 15-03-2000	
		AU 691715 B2 21-05-1998	
		AU 4357596 A 10-07-1996	
		BR 9510515 A 07-07-1998	
		CA 2207038 A1 27-06-1996	
		CN 1170397 A ,B 14-01-1998	
		DE 69515511 D1 13-04-2000	
		EP 0799169 A1 08-10-1997	
		KR 258656 B1 15-06-2000	
		WO 9619424 A1 27-06-1996	
		RU 2140895 C1 10-11-1999	
		US 5997826 A 07-12-1999	
US 4886928	A	12-12-1989	KEINE
US 4599471	A	08-07-1986	AT 49743 T 15-02-1990
		AU 583659 B2 04-05-1989	
		AU 6266286 A 19-03-1987	
		BR 8604355 A 12-05-1987	
		CA 1248554 A1 10-01-1989	
		CN 86106197 A ,B 01-04-1987	
		DE 3668444 D1 01-03-1990	
		EP 0216088 A1 01-04-1987	
		ES 2001425 A6 16-05-1988	
		JP 1734827 C 17-02-1993	
		JP 4020410 B 02-04-1992	
		JP 62067034 A 26-03-1987	
		KR 8701314 B1 13-07-1987	
		NZ 217216 A 29-11-1988	
		PT 83386 A ,B 01-10-1986	
		US 4739124 A 19-04-1988	
		ZA 8606327 A 29-04-1987	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**